

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176480

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平6-325626  
(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72) 発明者 太田 等  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 画像形成用インク及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 画像にフェザリング及びにじみがなく、耐摩擦性及び耐水性が良好であるという特性が記録紙種によらず発現し、かつインク乾燥によるヘッド目詰まりが生じない画像形成用インク及びその製造方法を実現する。

【効果】 本発明のインクは、少なくとも水、難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤、疎水性着色剤を溶解する水溶性有機溶剤及び水溶性高分子を含んでいる。このインクでは、記録紙種に関わらず、紙上でインク中着色剤及び水溶性高分子が凝集・インク他成分と分離して画像形成する。従って画像にフェザリング及びにじみが発生せず、耐摩擦性も良好である。また着色剤が難水溶性あるいは非水溶性であるので、画像の耐水性が良好である。さらに好適には、水よりも蒸気圧が小さく水溶性高分子を溶解する水溶性有機溶剤を用いることにより、長期保存におけるヘッド目詰まりが生じない。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水、難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤、疎水性着色剤を溶解する水溶性有機溶剤及び水溶性高分子を含むことを特徴とする画像形成用インク。

【請求項2】 水溶性高分子の重量平均分子量が2,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする請求項1記載の画像形成用インク。

【請求項3】 非イオン性の親水基を有する水溶性高分子がインク全量に対して0.01～20wt%の範囲に含まれていることを特徴とする請求項1記載の画像形成用インク。

【請求項4】 イオン性の親水基を有する水溶性高分子がインク全量に対して0.01～10wt%の範囲に含まれていることを特徴とする請求項1記載の画像形成用インク。

【請求項5】 水溶性高分子が水溶性有機溶剤に対して溶解することを特徴とする請求項1記載の画像形成用インク。

【請求項6】 蒸気圧が水よりも小さい水溶性有機溶剤を少なくとも1種類含んでいることを特徴とする請求項1記載の画像形成用インク。

【請求項7】 請求項1記載の画像形成用インクを製造する方法において、少なくとも前記疎水性着色剤を水溶性有機溶剤に溶解させた着色剤溶液を調製する工程、着色剤溶液と水あるいは少なくとも水を含む溶液とを混合する工程を含み、かつこれらの工程中で少なくとも水溶性高分子を添加することを特徴とする画像形成用インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主にインクジェット方式を用いた画像形成方法に使用される画像形成用インク及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 静電吸引方式、空気圧送方式、加熱発泡時の圧力を利用した方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式などを用いて、インクを吐出させるインクジェット方式で画像形成を行う際に用いられるインクにおいて、従来から以下に述べる諸特性が求められている。その特性としては、記録紙に画像形成した際に、記録紙の繊維に沿った不規則なインクの流れ（以下、これをフェザリングとする）や繊維間への不規則なインクの浸透（以下、これをにじみとする）がないこと、画像の耐水性が良好であること、擦れに対する画像の乱れがない、すなわち画像の耐摩擦性が良好であること、画像保存時の変色・濃度低下がないこと、記録紙を選ばないこと、長期保存において画像形成装置ヘッドの目詰まりを起こさないこと、インク諸特性が保存時に変化しないことなどが挙げられる。特に近年来、画像にフェザリング及び

(2)

特開平8-176480

2

にじみがなく耐水性及び耐摩擦性が良好である特性が記録紙の種類によらず発現し、かつヘッド目詰まりが生じないインクが求められていた。

【0003】 フェザリング及びにじみのない良好な画像を得るために、特定の水溶性染料、保湿剤、水溶性有機溶剤及び界面活性剤と水から成るインクが、特開平2-36276号公報明細書2頁4列16行から3頁3列3行、特開平2-36277号公報明細書2頁4列16行から3頁3列3行及び特開平2-36278号公報明細書2頁4列16行から3頁3列3行に提案されていた。

【0004】 耐水性改善のために、使用する水溶性染料と反応して共に水不溶性となる水溶性高分子をインク中に含ませて、画像上の染料を水不溶化させたインクが、特開昭54-79728号公報明細書2頁1列15行から2頁2列13行、特開昭55-120676号公報明細書2頁1列1行から2頁2列7行、特開昭57-76066号公報明細書1頁4列7行から2頁1列9行及び特開昭60-15475号公報明細書2頁3列1行から3頁2列6行に提案されていた。また、インク中の水溶性染料を水不溶性にする高分子溶液を、あらかじめ塗工・印字した記録紙上に画像形成する方法が、特開昭56-84992号公報明細書1頁4列8行から2頁3列2行及び特開昭63-60783号公報明細書3頁2列20行から6頁1列8行に提案されていた。さらに、水溶性染料で染色した水不溶性高分子をインク中に分散させることにより画像の耐水性を改善したインクが、特開昭60-38481号公報明細書2頁1列14行から4頁2列13行及び特開平2-29474号公報明細書2頁1列1行から4頁3列6行に提案されていた。

【0005】 画像の耐摩擦性改善のために、水溶性染料インク中に特定の水溶性高分子を配合させることが、特開昭56-147870号公報明細書2頁4列5行から3頁4列11行、特開昭57-16076号公報明細書3頁1列13行から6頁1列7行、特開昭62-89776号公報明細書2頁3列7行から5頁1列5行、特公平1-20669号公報明細書1頁2列14行から3頁6列24行及び特公平1-20670号公報明細書1頁2列18行から4頁7列1行に提案されていた。また、特定の顔料を用いたインクに特定の水溶性高分子分散剤を配合させることが、特開昭56-157468号公報明細書2頁2列12行から4頁4列12行、特開昭56-157470号公報明細書3頁2列7行から6頁1列7行、特開昭62-27476号公報明細書2頁4列2行から3頁3列10行、特開平2-276874号公報明細書2頁2列18行から4頁3列4行及び特開平4-18461号公報明細書3頁2列10行から8頁3列15行に提案されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以上述べたインク及び画像形成方法には以下に述べる課題があった。

(3)

特開平8-176480

3

【0007】特開平2-36276号公報明細書、特開平2-36277号公報明細書及び特開平2-36278号公報明細書に提案されているインクでは、着色剤として水溶性染料を用いているために画像の耐水性がなかった。

【0008】また、特開昭54-79728号公報明細書、特開昭55-120676号公報明細書、特開昭57-76066号公報明細書及び特開昭60-15475号公報明細書に提案されているインクでは、インク中で染料と高分子との反応凝集物が発生してしまい、ヘッドノズルを詰まらせたりインクの保存安定性が保てない問題が生じていた。

【0009】また、特開昭56-84992号公報明細書及び特開昭63-60783号公報明細書に提案されている画像形成方法では、インク中染料と反応凝集する高分子で処理した記録紙でしか耐水性が発現しないために、使用できる記録紙が制限されていた。

【0010】また、特開昭60-38481号公報明細書及び特開平2-29474号公報明細書に提案されているインクでは、水不溶性高分子を分散させているために、ヘッドノズル先端でインクが乾燥した際に詰まりが発生し、かつ復帰しなかった。

【0011】また、特開昭56-147870号公報明細書、特開昭57-16076号公報明細書、特開昭62-89776号公報明細書、特公平1-20669号公報明細書及び特公平1-20670号公報明細書に提案されているインクでは、着色剤が水溶性であるために画像の耐水性がなかった。

【0012】さらに、特開昭56-157468号公報明細書、特開昭56-157470号公報明細書、特開昭62-27476号公報明細書、特開平2-276874号公報明細書及び特開平4-18461号公報明細書に提案されているインクでは、ヘッドノズル先端でインクが乾燥した際に顔料凝集物及び高分子固化物が発生して、これが再度供給されたインクに再分散・再溶解しないために、ノズル詰まりが復帰しなかった。

【0013】以上述べたように、特に近年来求められている、フェザリング及びにじみがなく耐水性及び耐摩擦性が良好である特性が記録紙の種類によらず発現し、かつヘッド目詰まりが生じないインクは、従来技術では実現していなかった。従って、本発明は上述した従来技術の問題点を解決する画像形成用インク及びその製造方法を実現することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の画像形成用インクは、少なくとも水、難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤、疎水性着色剤を溶解する水溶性有機溶剤及び水溶性高分子を含むことを特徴とする。

【0015】また、本発明の画像形成用インクの製造方法は、少なくとも前記疎水性着色剤を水溶性有機溶剤に

4

溶解させた着色剤溶液を調製する工程、着色剤溶液と水あるいは少なくとも水を含む溶液とを混合する工程を含み、かつこれらの工程で少なくとも水溶性高分子を添加することを特徴とする。

【0016】

【作用】本発明者は以前に、疎水性着色剤、水、水溶性有機溶剤から成るインクで記録紙に画像形成すると、紙上で着色剤が凝集するためにフェザリング及びにじみのない、耐水性の良好な画像が得られることを見いだしていた。

【0017】しかし、このインクで形成した画像では記録紙上に凝集した着色剤が存在しているために、十分な耐摩擦性を得ていないことがわかった。そこで、耐摩擦性を改善する方法を検討したところ、水溶性高分子をインク中に添加させることで、フェザリング及びにじみがなく耐水性の良好な特性を劣化させることなく、さらに耐摩擦性の良好な画像が得られることがわかった。

【0018】本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0019】

【実施例】本発明の画像形成用インクは、少なくとも水、難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤、疎水性着色剤を溶解する水溶性有機溶剤及び水溶性高分子を含んでいる、主にインクジェット方式の画像形成方法に用いられる画像形成用インクである。

【0020】本発明に用いる難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤は、油溶染料、分散染料及び溶剤易溶性顔料が好ましい。

【0021】油溶染料として、黄色系としてはオイルイエロー105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー107（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、オイルイエロー129（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー29）、オイルイエロー3G（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16）、オイルイエローGGS（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、バリファストイエロー1101（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストイエロー1105（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストイエロー4120（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー82）、オレオゾブリリアントイエロー5G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー150）、オレオゾルファストイエロー2G（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー21）、オレオゾルファストイエローGCN（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー151）、アイゼンゾットイエロー1（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー56）、アイゼン

(4)

特開平8-176480

5

ゾットイエロー3 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー16)、アイゼンゾットイエロー6 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントイエロー33)、アイゼンスピロンイエローGRLH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンイエロー3RH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、オラゾールイエロー2GLN (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー88)、オラゾールイエロー2RLN (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー89)、オラゾールイエロー3R (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー25)、オラセットイエローGHS (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー163)、フィラミッドイエローR (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントイエロー21) などが挙げられる。赤色系としてはオイルレッド5B (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27)、オイルレッドRR (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24)、バリファストレッド1306 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド109)、バリファストレッド1355 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストレッド2303 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストレッド3304 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド8)、バリファストレッド3306 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストレッド3320 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132)、オイルピンク312 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストピンク2310N (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218)、オレオゾルフアストレッドBL (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132)、オレオゾルフアストレッドRL (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド122)、オレオゾルフアストレッドGL (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド132)、オレオゾルフアストレッド2G (商品名、田岡化学工業株式会社製)、オレオゾルフアストピンクFB (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド218)、アイゼンゾットレッド1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド24)、アイゼンゾットレッド2 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド27)、アイゼンゾットレッド3 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド18)、アイゼンスピロンレッドBEH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンレッドGEH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンレッドC-G

6

H (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンゾットピンク1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントレッド49)、オラゾールレッド3GL (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド130)、オラゾールレッド2BL (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド132)、オラゾールレッドG (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド125)、オラゾールレッドB (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド7)、フィラミッドレッドGR (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド225)、フィレスターレッドGA (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド135)、フィレスターレッドRBA (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド230)、オラゾールピンク5BLG (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントレッド127) などが挙げられる。青色系としてはオイルブルー613 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、オイルブルー2N (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー35)、オイルブルーBOS (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブルー1603 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブルー1605 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー38)、バリファストブルー1607 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、バリファストブルー2606 (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー70)、バリファストブルー2610 (商品名、オリエント化学工業株式会社製)、オレオゾルフアストブルーELN (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルフアストブルーGL (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー70)、オレオゾルフアストブルーG (商品名、田岡化学工業株式会社製)、アイゼンゾットブルー1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25)、アイゼンゾットブルー2 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー14)、アイゼンスピロンブルーGNH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンブルー2BNH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、アイゼンスピロンブルーBPNH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)、オラゾールブルーGN (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー67)、オラゾールブルー2GLN (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー48)、オラセットブルー2R (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー68)、フィラミッドブルーR (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー132)、フィレスターブルーGN (商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブルー67) などが挙げられ

(5)

特開平8-176480

7

る。黒色系としてはオイルブラックHBB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック3）、オイルブラック860（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック3）、オイルブラックBS（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7）、バリファストブラック1802（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストブラック1807（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、バリファストブラック3804（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック34）、バリファストブラック3810（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック29）、バリファストブラック3820（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック27）、バリファストブラック3830（商品名、オリエント化学工業株式会社製）、スピリットブラックSB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5）、スピリットブラックSSBB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5）、スピリットブラックAB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5）、ニグロシンベース（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7）、オレオゾルファストブラックRL（商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック27）、オレオゾルブラックAR（商品名、田岡化学工業株式会社製）、アイゼンゾットブラック6（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック3）、アイゼンゾットブラック8（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7）、アイゼンスピロンブラックMH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、アイゼンスピロンブラックGMH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）、オラゾールブラックCN（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブラック28）、オラゾールブラックRLI（商品名、チバガイギー社製、C. I. ソルベントブラック29）などが挙げられる。

【0022】また、分散染料としては、オラセットイエロー8GF（商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスパーサイエロー82）、アイゼンゾットイエロー5（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ディスパーサイエロー3）、スミプラスイエローHLR（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ディスパーサイエロー54）、カヤセットイエローA-G（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスパーサイエロー54）、スミプラスレッドB-2（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ディスパーレッド191）、カヤセットレッドB（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスパーレッド60）、フィレスターバイオレ

8

ットBA（商品名、チバガイギー社製、C. I. ディスパーバイオレット57）などが挙げられる。

【0023】また、溶剤易溶性顔料としては、ハンサイエローG（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ビグメントイエロー1）、ハンサイエローGR（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ビグメントイエロー2）、ハンサイエロー10G（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ビグメントイエロー3）、フィレスターイエローRNB（商品名、チバガイギー社製、C. I. ビグメントイエロー147）、カヤセットイエローE-AR（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ビグメントイエロー147）、カヤセットイエローE-L2R（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ビグメントイエロー142）、パーマネントレッド4R（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ビグメントレッド3）、ポビイレッド（商品名、大日精化学工業株式会社製、C. I. ビグメントレッド17）、プリリアントファストスカレット（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ビグメントレッド22）、3040レッド（商品名、大日精化学工業株式会社製、C. I. ビグメントレッド23）、ファストピンクレキ6G（商品名、野間化学工業株式会社、C. I. ビグメントレッド81）、エオシンレーキ（商品名、有本化学工業株式会社、C. I. ビグメントレッド90）、カヤセットレッドE-CG（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ビグメントレッド250）、カヤセットレッドE-BG（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ビグメントレッド249）、カーミンBS（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、C. I. ビグメントレッド114）、オラセットピンクRF（商品名、チバガイギー社製、C. I. ビグメントレッド181）などが挙げられる。

【0024】これら疎水性着色剤は、単独または2種類以上混合して用いることができる。またこれら疎水性着色剤は、インク全量に対して0.5～20wt%の範囲で添加することが好ましい。0.5wt%以上の添加量であれば、十分な画像濃度を得ることができる。20wt%以下であれば、インク粘度をインクジェット方式において吐出可能な範囲にしやすい。

【0025】水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純水や超純水が用いられる。また、インクを長期間にわたって保存する場合には、カビやバクテリアなどの発生を防ぐ目的で、紫外線照射処理、過酸化水素処理などにより滅菌した水を用いることができる。

【0026】水溶性有機溶剤としては、水に相溶し、かつ疎水性着色剤を溶解するものならばいずれも用いることができるが、水よりも蒸気圧が小さく、かつ後述する水溶性高分子を溶解するものが好ましい。その理由は、インクの紙上での定着において、まずインク中の水が先に蒸発して水溶性有機溶剤濃度が上昇する。次に紙上に

(6)

特開平8-176480

9

凝集している疎水性着色剤と水溶性高分子がそれに溶解する。そして、凝集物同士及び凝集物と記録紙とが接着するので、画像の耐摩擦性がさらに向上するという効果があるためである。また、画像形成用ヘッドノズル先端でインクが乾燥した際、まずインク中の水が先に蒸発して水溶性有機溶剤濃度が上昇する。そこへ疎水性着色剤及び水溶性高分子が溶解する。そのためインクの固化・析出が生じず、再度供給されたインク中に容易に混合するので、ノズル目詰まりが回避できるという効果があるためである。このような水溶性有機溶剤として、詳しくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどのアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、アセトニルアセトンなどのケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジアセチン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチルなどのエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホンなどの硫黄化合物類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、チオジグリコール、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホルアミドなどの多官能基化合物類が挙げられる。水と水溶性有機溶剤の混合比率は、水溶性有機溶剤の水に対する飽和溶解度以下であれば特に限定されない。

【0027】以上述べた疎水性着色剤、水、水溶性有機溶剤から成るインクの画像は、紙上で着色剤凝集物が溶解・接着するために、溶剤不溶性着色剤インク、例えば顔料インクの画像に比較して耐摩擦性が向上している。

10

しかし、そこへ水溶性高分子を添加することによって、画像の耐摩擦性がさらに向上することがわかった。そのような水溶性高分子としては、好適には水酸基、カルボニル基、ポリエチレンオキシル基、アルコキシ基、ラクタム類、エステル基などの非イオン性の親水基を有するものから選ばれ、これらを単独あるいは2種以上混合して用いることができる。詳しくは、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体などの合成高分子類、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ヒドロキシアルキルでんぷん、酢酸でんぷん、架橋でんぷん、デキストリンなどのでんぷん誘導体などが挙げられる。また、本発明のインクでは、インク中のイオン濃度が一定水準を越えると着色剤が凝集沈降してしまうため、着色剤が凝集沈降しない範囲でスルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、無機酸塩、有機酸塩などのイオン性の親水基を有する水溶性高分子も用いることができ、これらを単独あるいは2種以上混合して用いることができる。詳しくは、カルボキシメチルセルロース塩、ビスコースなどのセルロース誘導体、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類、カチオンでんぷん、リン酸でんぷん、カルボキシメチルでんぷん塩などのでんぷん誘導体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、スチレン-アクリル酸塩共重合物、スチレン-メタクリル酸塩共重合物、アクリル酸エステル-アクリル酸塩共重合物、アクリル酸エステル-メタクリル酸塩共重合物、メタクリル酸エステル-アクリル酸塩共重合物、メタクリル酸エステル-メタクリル酸塩共重合物、スチレン-イタコン酸塩共重合物、イタコン酸エステル-イタコン酸塩共重合物、ビニルナフタレン-アクリル酸塩共重合物、ビニルナフタレン-メタクリル酸塩共重合物、ビニルナフタレン-イタコン酸塩共重合物などの合成高分子類などがある。

【0028】これら水溶性高分子は、重量平均分子量が2,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が2,000以上であれば、画像の耐摩擦性を向上することができる。1,000,000以下であれば、インク粘度をインクジェット方式において吐出可能な範囲にしやすい。



11

【0029】また、非イオン性の親水基を有する水溶性高分子を用いる場合、インク全量に対して0.01~20wt%の範囲で添加することが好ましい。0.01wt%以上であれば、画像の耐摩擦性を向上することができる。20wt%以下であれば、インク粘度をインクジェット方式において吐出可能な範囲にしやすい、また着色剤の水可溶性による画像の耐水性劣化を防ぐことができる。

【0030】また、イオン性の親水基を有する水溶性高分子を用いる場合、インク全量に対して0.01~10wt%の範囲で添加することが好ましい。0.01wt%以上であれば、画像の耐摩擦性を向上することができる。10wt%以下であれば、インク中の疎水性着色剤の凝集沈降を抑えることができる。

【0031】また、非イオン性高分子とイオン性高分子を混合して用いることも可能である。本発明の画像形成用インクの必須成分は、以上述べた水、疎水性着色剤、水溶性有機溶剤、水溶性高分子であるが、その他にインクジェット用インクに一般的に用いられている浸透促進剤、表面張力調整剤、ヒドロトロピー剤、保湿剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などのインクジェットインク用助剤を必要に応じて添加することもできる。

【0032】浸透促進剤を添加する場合、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールなどのアルコール類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンなどのラクタム類などが好ましい。本発明のインクの浸透速度は、これらの浸透促進剤を添加して、あるいは添加せずに2.5mg/cm<sup>2</sup>の吐出インク量において20秒以下であることが好ましい。

【0033】表面張力調整剤を添加する場合、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ノニオン、カチオン、アニオン、あるいは両性界面活性剤が好ましい。本発明のインクの表面張力は、これらの表面張力調整剤を使用して、あるいは使用せずに25~70dyn/cmの範囲であることが好ましい。表面張力が25dyn/cm未満であると記録紙上でのにじみが大きくなる。70dyn/cmを越えると罫線画像形成時に罫線に沿ってインク滴の偏析が生じ、画像濃度ムラが大きくなる。これら表面張力調整のために界面活性剤を添加する場合は、界面活性剤による着色剤の水可溶性により画像の耐水性が低下することを防ぐため、用いる界面活性剤の臨界ミセル濃度未満にすることが望ましい。

【0034】ヒドロトロピー剤を添加する場合、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素が好ましく、インクに対して0.5~20wt%の範囲で添加することが好ましい。

【0035】保湿剤を添加する場合、グリセリン、ジエチレングリコール、マルチトール、ソルビトールなどの

(7)

特開平8-176480

12

ポリオール類が好ましく、インクに対して1~25wt%の範囲で添加することが好ましい。

【0036】本発明の画像形成用インクの製造方法は、以下に述べる工程から成っている。

【0037】第一の工程は、少なくとも疎水性着色剤を水溶性有機溶剤に溶解させた着色剤溶液を調製する工程である。この工程では、疎水性着色剤が水溶性有機溶剤に溶解することが可能であれば、特に制限されない。例としては、疎水性着色剤に水溶性有機溶剤を添加して攪拌するか、攪拌しながら水溶性有機溶剤に疎水性着色剤を添加していく方法がある。この際、溶解しにくい場合には加熱を行ってもよい。これによって調製された着色剤溶液に不純物あるいは不溶物などがある場合には、濾過や遠心分離などを行い除去することもできる。さらに、この工程でインクジェットインク用助剤及び/あるいは水溶性高分子を添加することも可能である。

【0038】第二の工程は、少なくとも水を含む溶液を調製する工程である。この工程では、水に溶解するインクジェットインク用助剤及び/あるいは水溶性高分子の水溶液を調製することができる。また、このような水溶液を調製する必要のない場合は、この工程を省略することもできる。

【0039】第三の工程は、第一の工程で得た着色剤溶液と第二の工程で得た溶液あるいは水とを混合する工程である。この工程では、一定量の水あるいは溶液に着色剤溶液を少量ずつ加える、あるいは反対に一定量の着色剤溶液に水あるいは溶液を少量ずつ加える方式が用いられる。さらに、一定量の着色剤溶液と水あるいは溶液を連続的に混合する方式によっても製造可能である。さらに、この工程で水溶性高分子及び/あるいはインクジェット用助剤を添加することも可能である。

【0040】ここで、第一・第二・第三の工程、あるいは第一・第三の工程を踏まえない方法でインクを調製した場合、例えば水溶性有機溶剤を含む水溶液中に疎水性着色剤を混合すると、大部分の疎水性着色剤が沈降分離してしまい、インクとならない。

【0041】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0042】さらに、以下に述べる個々の実施例及び比較例で得られたインクを、以下に示す方法で評価した。

【0043】＜1. 画像の品質評価＞得られたインクをMJ-500（商品名、セイコーエプソン株式会社製）に充填し、記録紙として再生紙であるXEROX-R（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。そして、得られた画像のフェザリングやにじみの状態を目視にて確認した。評価基準は、フェザリングやにじみが認められなかったものを○、認められたものを×とした。

【0044】＜2. 画像の耐水性評価＞画像の品質評価で得られた画像に、純水0.3mlを付着させて、その

13

まま自然乾燥させた後の画像の乱れを目視で観察した。評価基準は、画像の乱れが認められなかったものを○、認められたものを×とした。

【0045】＜3. 画像の耐摩擦性評価＞得られたインクをMJ-500に充填し、記録紙として上質紙であるXEROX-P（商品名、富士ゼロックス株式会社製）上に画像形成を行った。そして、得られた画像をゼムクリップの長端に500、300、100gの荷重をかけながら擦り、擦った後の画像の乱れを目視で確認した。評価基準は、画像の乱れが認められなかったものを○、わずかに認められたものを△、乱れがひどく画像の識別が不可になったものを×とした。

【0046】＜4. インクの目詰まり特性＞得られたインクをMJ-500のヘッドに充填し、40℃・30%RHの恒温槽に7日間キャップ無しで放置した後、ヘッドをMJ-500に搭載してインク吐出を行った。評価基準は、全てのヘッドノズルでインクが吐出したものを○、インク吐出ししないノズルが発生してかつ復帰しなかったものを×とした。

【0047】（実施例1）

＜疎水性着色剤＞

スピリットブラックAB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5）・・・5.0g

＜水溶性高分子＞ポリビニルアルコール（重量平均分子量13,000、商品名：クラレポパールPVA-103、株式会社クラレ製）・・・1.0g

＜水溶性有機溶剤＞

N-メチル-2-ピロリドン・・・15.0g

＜水＞

純水・・・79.0g

まず、20℃の純水にポリビニルアルコールを加えて攪拌分散した後、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、水溶液を調製した。次にN-メチル-2-ピロリドンにスピリットブラックABを加えて50℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に50℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに2時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク1を調製した。

【0048】このインク1では、水溶性有機溶剤に浸透促進剤としても用いられるN-メチル-2-ピロリドンを使用したため、インク浸透速度が速く画像形成速度がより向上したという、より好適な特性を示した。

【0049】（実施例2）

＜疎水性着色剤＞

スミプラスレッドB-2（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ディスパーズレッド191）・・・3.0g

(8)

特開平8-176480

14

＜水溶性高分子＞

メチルセルロース（重量平均分子量2,300、商品名：メトロースSM、信越化学工業株式会社製）・・・0.1g

＜水溶性有機溶剤＞

ジメチルホルムアミド・・・10.0g

＜浸透促進剤＞

エタノール・・・3.0g

＜水＞

10 純水・・・83.9g

まず、50℃に加熱したジメチルホルムアミドにスミプレッドB-2を加えて50℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた着色剤溶液を純水中に、共に70℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、70℃に保ったまま2時間攪拌混合した。これにさらにメチルセルロースを徐々に加えて攪拌混合した後、徐々に20℃になるまで冷却しながら1時間攪拌した。得られた混合物をポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク2を調製した。

【0050】このインク2では、浸透促進剤を用いたため、インク浸透速度が速く画像形成速度がより向上したという、より好適な特性を示した。

【0051】（実施例3）

＜疎水性着色剤＞

エオシンレーキ（商品名、有本化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド90）・・・0.5g

＜水溶性高分子＞

30 ヒドロキシアルキルでんぶん（重量平均分子量87,000、商品名：バイオスターチ、日澱化学株式会社製）・・・0.5g

＜水溶性有機溶剤＞

ジエチレングリコール・・・5.0g

γ-ブチロラクトン・・・4.5g

＜水＞

純水・・・89.5g

まず、70℃に加熱した純水にヒドロキシアルキルでんぶんを加えて攪拌分散し、これを徐々に20℃になるまで冷却しながら攪拌溶解して水溶液を調製した。次に50℃に加熱したジエチレングリコールにエオシンレーキを加えて50℃に加熱しながら攪拌溶解させ、ここへγ-ブチロラクトンを徐々に添加してさらに攪拌混合し、着色剤溶液を調製した。20℃の攪拌している水溶液に50℃に加熱した着色剤溶液全量を、1時間かけて徐々に滴下した後、20℃になるまで攪拌しながら冷却した。これをポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク3を調製した。

50 【0052】このインク3では、水溶性有機溶剤に表面張力調整剤及び保湿剤としても用いられるジエチレングリコールを使用したため、目詰まり特性評価において6



15

0℃・30%RH・7日間キャップ無しの条件でも全てのノズルにおいてインクが吐出し、さらに濃度ムラのない鮮明な画像が得られたという、より好適な特性を示した。

【0053】(実施例4)

＜疎水性着色剤＞

オイルブラックHBB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック3）・・・20.0g

＜水溶性高分子＞

ヒドロキシプロピルセルロース（重量平均分子量1,000,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・0.01g

＜水溶性有機溶剤＞

フルフリルアルコール・・・10.0g

エチレングリコール・・・9.99g

＜ヒドロトロピー剤＞

尿素・・・10.0g

＜水＞

純水・・・50.0g

まず、70℃に加熱した純水に尿素を加えて攪拌溶解して、水溶液を調製した。次に70℃に加熱したフルフリルアルコールにオラゾールブラックCNとオリエントオイルブラックHBBを加えて70℃に加熱しながら攪拌溶解し、ここへエチレングリコールを添加してさらに攪拌混合して、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液に着色剤溶液を、共に70℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下し、さらに70℃に保ったまま1時間攪拌した。そこへヒドロキシプロピルセルロースを徐々に加え、そのまま攪拌混合した後、徐々に20℃になるまで攪拌しながら1時間冷却した。そしてポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク4を調製した。

【0054】このインク4では、ヒドロトロピー剤を用いたため高濃度で鮮明な画像が得られたという、より好適な特性を示した。また、尿素の代わりにエチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素を用いた場合でも、同様の結果を得た。

【0055】(実施例5)

＜疎水性着色剤＞

フィレスターバイオレットBA（商品名、チバガイキ社製、C. I. ディスパーバイオレット57）・・・9.0g

アイゼンゾットイエロー5（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ディスパーイエロー3）・・・1.0g

＜水溶性樹脂＞

ポリビニルピロリドン（重量平均分子量2,900、商品名：Kollidon 12 PF、BASFジャパン株式会社製）・・・20.0g

(9)

特開平8-176480

16

＜水溶性有機溶剤＞

2-メチル-2,4-ペンタンジオール・・・20.0g

＜水＞

純水・・・50.0g

まず、50℃に加熱した2-メチル-2,4-ペンタンジオールにフィレスターバイオレットBAとアイゼンゾットイエロー5を加えて、50℃に加熱しながら攪拌溶解した。そこへポリビニルピロリドンを加え、さらに攪拌混合して着色剤溶液を調製した。得られた着色剤溶液と純水を、共に50℃に加熱しながら同時に徐々に滴下して混合し、これを50℃に加熱しながら2時間攪拌した。これを20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク5を調製した。

【0056】このインク5では、2種類の着色剤を用いたため、よりリアルなブラック色が表現できたという、より好適な特性を示した。

【0057】(実施例6)

20 ＜疎水性着色剤＞

カヤセットイエローE-L2R（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントイエロー142）・・・1.5g

ファストピンクレーキ6G（商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド81）・・・18.5g

＜水溶性高分子＞

ポリビニルメチルエーテル（重量平均分子量230,000、商品名：ルナトルM40、BASFジャパン株式会社製）・・・15.0g

＜水溶性有機溶剤＞

2-ピロリドン・・・15.0g

2-エトキシエタノール・・・10.0g

＜水＞

純水・・・40.0g

まず、2-ピロリドンと2-エトキシエタノールを混合して50℃に加熱したものに、カヤセットイエローE-L2Rとファストピンクレーキ6Gを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解させ、着色剤溶液を調製した。次に、20℃の純水にポリビニルメチルエーテルを攪拌溶解して、水溶液を調製した。そして、調製した水溶液を50℃に加熱し、ここへ50℃に加熱した着色剤溶液を徐々に滴下しながら2時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却させた後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク6を調製した。

【0058】このインク6では、水溶性有機溶剤に浸透促進剤としても用いられる2-ピロリドンを使用したため、インク浸透速度が速く画像形成速度がより向上したという、より好適な特性を示した。

17

【0059】（実施例7）

＜疎水性着色剤＞

オレオゾルブラックAR（商品名、田岡化学工業株式会社製）・・・4.5g  
ハンサーイエローG（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー1）・・・1.5g

＜水溶性高分子＞

ヒドロキシエチルセルロース（重量平均分子量920,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・5.0g

＜水溶性有機溶剤＞

グリセリン・・・2.5g  
ジエチルホルムアミド・・・12.5g

＜水＞

純水・・・74.0g

まず、グリセリンとジエチルホルムアミドを混合して50℃に加熱したものにオレオゾルブラックARを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解して着色剤溶液を調製した。次に、純水にヒドロキシエチルセルロースを攪拌溶解して、水溶液を調製した。そして、調製した着色剤溶液を50℃に加熱し、ここへ50℃に加熱した水溶液を徐々に滴下しながら3時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過してインク7を調製した。

【0060】このインク7では、水溶性有機溶剤に表面張力調整剤及び保湿剤としても用いられるグリセリンを使用したため、目詰まり特性評価において60℃・30%RH・7日間キャップ無しの条件でも全てのノズルにおいてインクが吐出し、さらに濃度ムラのない鮮明な画像が得られたという、より好適な特性を示した。

【0061】（実施例8）

＜疎水性着色剤＞

カヤセットレッドB（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスバースレッド60）・・・0.5g  
ポピレッド（商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド17）・・・0.5g

＜水溶性高分子＞

ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体（重量平均分子量30,000、商品名：Luviskol VA 55 I、BASFジャパン株式会社製）・・・0.5g

＜水溶性有機溶剤＞

ジメチルスルホキシド・・・15.0g

＜水＞

純水・・・83.5g

まず、ジメチルスルホキシドを50℃に加熱したものにカヤセットレッドBとポピレッドを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。そこへ、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体を徐々に攪拌しながら添加して1時間攪拌溶解した。さら

(10)

特開平8-176480

18

にそこへ50℃に加熱した純水を徐々に滴下しながら加えた後、50℃に保ったまま2時間攪拌混合した。攪拌後、20℃になるまで冷却し、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク8を調製した。

【0062】このインク8では、2種類の着色剤を用いたため、よりリアルなレッド色を表現できたという、より好適な特性を示した。

【0063】（実施例9）

10 ＜疎水性着色剤＞

ハンサーイエローGR（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントイエロー2）・・・1.0g  
アイゼンスピロンレッドBEH（商品名、保土谷化学工業株式会社製）・・・4.0g  
バリファストブルー2610（商品名、オリエント化学工業株式会社製）・・・4.0g

＜水溶性高分子＞

デキストリン（重量平均分子量3,000、商品名：アミコールNo. 1B、日濃化学株式会社製）・・・3.5g

20

ポリエチレングリコール（重量平均分子量10,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・0.3g  
ヒドロキシプロピルメチルセルロース（重量平均分子量86,000、商品名：メトロースSHタイプ、信越化学工業株式会社製）・・・0.2g

＜水溶性有機溶剤＞

テトラヒドロフルフリルアルコール・・・30.0g

＜水＞

30

純水・・・57.0g

まず、テトラヒドロフルフリルアルコールにハンサーイエローGR、アイゼンスピロンレッドBEH及びバリファストブルー2610を加えて1時間攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。次に、純水にデキストリン、ポリエチレングリコール及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを徐々に攪拌しながら添加して1時間攪拌溶解し、水溶液を得た。得られた着色剤溶液に水溶液を徐々に滴下しながら加え、2時間攪拌混合した。攪拌後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク9を調製した。

【0064】このインク9では、イエロー・マゼンタ・シアン色の3種類の着色剤を用いたため、よりリアルなブラック色が表現できたという、より好適な特性を示した。さらに、3種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

【0065】（実施例10）

＜疎水性着色剤＞

スピリットブラックSSBB（商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック5）・・・

19

・ 5. 0 g

## ＜水溶性高分子＞

ポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量 2, 100, Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・0. 5 g

## ＜水溶性有機溶剤＞

ジエチレングリコールジエチルエーテル・・・10. 0 g

## ＜水＞

純水・・・84. 5 g

まず、ジエチレングリコールジエチルエーテルにスピリットブラック SSB を加えて、1 時間攪拌溶解して着色剤溶液を調製した。次に、純水にポリアクリル酸ナトリウムを徐々に攪拌しながら添加して 1 時間攪拌溶解し、水溶液を得た。得られた水溶液に着色剤溶液を徐々に滴下しながら加え、2 時間攪拌混合した。攪拌後、ポアサイズ 0. 45  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 10 を調製した。

【0066】（実施例 11）

## ＜疎水性着色剤＞

オラセトイエロー 8 GF（商品名、チバガイキー社製、C. I. ディスパースイエロー 82）・・・10. 0 g

## ＜水溶性高分子＞

カチオンでんぶん（重量平均分子量 15, 000、商品名：エキセル EX No. 3、日澁化学株式会社製）・・・2. 0 g

## ＜水溶性有機溶剤＞

プロピレングリコールモノエチルエーテル・・・15. 0 g

## ＜水＞

純水・・・73. 0 g

まず、70℃に加熱した純水にカチオンでんぶんを加えて攪拌分散し、これを徐々に 20℃になるまで冷却しながら攪拌溶解して水溶液を調製した。次に、プロピレングリコールモノエチルエーテルにオラセトイエロー 8 GF を加えて攪拌溶解させ、着色剤溶液を調製した。攪拌している水溶液に着色剤溶液全量を、1 時間かけて徐々に滴下した後、さらに 1 時間攪拌混合した。これをポアサイズ 0. 45  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 11 を調製した。

【0067】（実施例 12）

## ＜疎水性着色剤＞

パーマネントレッド 4 R（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド 3）・・・2. 0 g

## ＜水溶性高分子＞

カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量平均分子量 700, 000, Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・0. 01 g

## ＜水溶性有機溶剤＞

(11)

特開平 8-176480

20

モルホリン・・・5. 0 g

## ＜保湿剤＞

マルチトール・・・5. 0 g

## ＜水＞

純水・・・87. 99 g

まず、70℃に加熱した純水にカルボキシメチルセルロースナトリウムを徐々に加えて攪拌分散した後、徐々に 20℃になるまで冷却しながら攪拌溶解して水溶液を調製した。次にモルホリンにパーマネントレッド 4 R を加えて攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた着色剤溶液に水溶液全量を 1 時間かけて徐々に滴下し、さらに 1 時間攪拌した。そこへマルチトールを徐々に加え、そのまま攪拌混合した後、ポアサイズ 0. 45  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 12 を調製した。

【0068】このインク 12 では、保湿剤を用いたため、目詰まり特性評価において 60℃・30% RH・7 日間キャップ無しの条件でも全てのノズルにおいてインクが吐出したという、より好適な特性を示した。また、マルチトールの代わりにソルビトールを用いた場合でも、同様の結果を得た。

【0069】（実施例 13）

## ＜疎水性着色剤＞

スミブラスイエロー HLR（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ディスパースイエロー 54）・・・0. 5 g

カヤセトイエロー A-G（商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスパースイエロー 54）・・・1. 5 g

## ＜水溶性高分子＞

30 セラチン（重量平均分子量 2, 300, Aldrich Chemical Company, Inc. 製）・・・10. 0 g

## ＜水溶性有機溶剤＞

ホルムアミド・・・7. 5 g

## ＜水＞

純水・・・80. 5 g

まず、50℃に加熱したホルムアミドにスミブラスイエロー HLR とカヤセトイエロー A-G を加えて、50℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。

40 次に、50℃に加熱した純水にセラチンを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。得られた着色剤溶液と水溶液を、共に 50℃に加熱しながら同時に徐々に滴下して混合し、これを 50℃に加熱しながら 2 時間攪拌した。これを 20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ 0. 45  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 13 を調製した。

【0070】（実施例 14）

## ＜疎水性着色剤＞

50 プリリアントファストスカーレット（商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメントレッド 22）・・・

21

2. 5 g

カーミンBS (商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド114) . . . 2. 5 g

<水溶性高分子>

ポリ(4-ビニルピリジン) 臭化エチル塩 (重量平均分子量70, 000、商品名:P4VP、広栄化学工業株式会社製) . . . 8. 0 g

<水溶性有機溶剤>

プロピレングリコール . . . 7. 5 g

ジメチルアセトアミド . . . 7. 5 g

<水>

純水 . . . 72. 0 g

まず、プロピレングリコールとジメチルアセトアミドを混合して50℃に加熱したものに、プリリアントファストスカーレットとカーミンBSを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解させ、着色剤溶液を調製した。次に、純水にポリ(4-ビニルピリジン) 臭化エチル塩を攪拌溶解して、水溶液を調製した。そして、調製した水溶液を50℃に加熱し、ここへ50℃に加熱した着色剤溶液を徐々に滴下しながら2時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却させた後、ポアサイズ0. 45 μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク14を調製した。

【0071】 (実施例15)

<疎水性着色剤>

オイルイエロー105 (商品名、オリエント化学工業株式会社製) . . . 0. 5 g

ニグロシンベース (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7) . . . 3. 5 g

<水溶性高分子>

ポリビニル硫酸ナトリウム (重量平均分子量880, 000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製) . . . 4. 0 g

<水溶性有機溶剤>

1, 3-ブタンジオール . . . 3. 0 g

アセトニルアセトン . . . 4. 0 g

<ヒドロトロピー剤>

チオ尿素 . . . 3. 0 g

<水>

純水 . . . 82. 0 g

まず、1, 3-ブタンジオールとアセトニルアセトンを混合して50℃に加熱したものにオイルイエロー105とニグロシンベースを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解して着色剤溶液を調製した。次に、純水にポリビニル硫酸ナトリウムを攪拌溶解して、水溶液を調製した。そして、調製した着色剤溶液を50℃に加熱し、ここへ50℃に加熱した水溶液を徐々に滴下しながら3時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0. 45 μmのフィルタを用いて加圧濾過してインク15を調製した。

(12)

特開平8-176480

22

【0072】 このインク15では、補色としてイエローの着色剤を用いたため、よりリアルなブラック色を表現できたという、より好適な特性を示した。

【0073】 (実施例16)

<疎水性着色剤>

カヤセットレッドB (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスパースレッド60) . . . 2. 0 g

ハンサイエロー10G (商品名、大同化成株式会社製、C. I. ピグメンイエロー3) . . . 1. 0 g

10 <水溶性高分子>

スチレン-アクリル酸ナトリウム共重合物 (重量平均分子量80, 000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製) . . . 1. 0 g

<水溶性有機溶剤>

ヘキサメチルホスホルアミド . . . 10. 0 g

<水>

純水 . . . 86. 0 g

まず、ヘキサメチルホスホルアミドにカヤセットレッドBとハンサイエロー10Gを加えて、1時間攪拌溶解して着色剤溶液を調製した。次に、純水にスチレン-アクリル酸ナトリウム共重合物を攪拌しながら徐々に添加し、攪拌溶解して水溶液を調製した。そして、着色剤溶液に水溶液を徐々に滴下しながら2時間攪拌混合した。これをポアサイズ0. 45 μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク16を調製した。

【0074】 このインク16では、2種類の着色剤を混合したため、よりリアルなレッド色を表現できたという、より好適な特性を示した。

【0075】 (実施例17)

30 <疎水性着色剤>

3040レッド (商品名、大日精化工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド23) . . . 2. 0 g

カヤセットイエローA-G (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ディスパースイエロー54) . . . 0. 1 g

アイゼンゾットブルー1 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブルー25) . . . 1. 9 g

<水溶性高分子>

40 ポリアミン (重量平均分子量2, 000、商品名: PAS-A1、日東紡績株式会社製) . . . 2. 49 g

リグニンスルホン酸ナトリウム (重量平均分子量760, 000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製) . . . 0. 01 g

<水溶性有機溶剤>

1, 3-プロパンスルホン . . . 20. 0 g

<水>

純水 . . . 75. 5 g

まず、1, 3-プロパンスルホンに3040レッド、カヤセットイエローA-G及びアイゼンゾットブルー1を

23

加えて1時間攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。次に、純水にポリアミンとリグニンスルホン酸ナトリウムを攪拌しながら徐々に添加して1時間攪拌溶解し、水溶液を得た。得られた水溶液に着色剤溶液を徐々に滴下しながら加え、2時間攪拌混合した。攪拌後、ポアサイズ0.45  $\mu\text{m}$ のフィルタを用いて加圧濾過して、インク17を調製した。

【0076】このインク17では、イエロー・マゼンタ・シアン色の3種類の着色剤を混合したため、よりリアルなブラック色が表現できたという、より好適な特性を示した。さらに、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

【0077】(実施例18)

<疎水性着色剤>

オイルブラックBS (商品名、オリエント化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック7)・・・7.5g

<水溶性高分子>

ポリビニルピロリドン (重量平均分子量2,900、商品名:Kollidon 12PF、BASFジャパン株式会社製)・・・0.01g

アルギン酸ナトリウム (重量平均分子量2,500、関東化学株式会社製)・・・0.01g

<水溶性有機溶剤>

2-ピロリドン・・・5.0g

N-メチル-2-ピロリドン・・・10.0g

<水>

純水・・・77.49g

まず、20℃の純水にアルギン酸ナトリウムを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、2-ピロリドンとN-メチル-2-ピロリドンの混合物にオイルブラックBSを加えて50℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に50℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却した後、ポリビニルピロリドンに攪拌しながら徐々に加えて、さらに1時間攪拌混合した。攪拌後、ポアサイズ0.45  $\mu\text{m}$ のフィルタを用いて加圧濾過して、インク18を調製した。

【0078】このインク18では、水溶性有機溶剤に浸透促進剤としても用いられる2-ピロリドンとN-メチル-2-ピロリドンを使用したため、インク浸透速度が速く画像形成速度がより向上したという、より好適な特性を示した。さらに、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

【0079】(実施例19)

(13)

特開平8-176480

24

<疎水性着色剤>

アイゼンスピロンブラックGMH (商品名、保土谷化学工業株式会社製)・・・3.5g

<水溶性高分子>

ポリエチレングリコール (重量平均分子量8,000、関東化学株式会社製)・・・10.0g

ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量2,100、Aldrich Chemical Company, Inc. 製)・・・10.0g

10 <水溶性有機溶剤>

ジメチルスルホキシド・・・10.0g

スルホラン・・・5.0g

<水>

純水・・・77.49g

まず、20℃の純水にポリビニルアルコールを加えて攪拌分散した後、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、ここへさらにポリアクリル酸ナトリウムを徐々に加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、ジメチルスルホキシドとスルホランの混合物にアイゼンスピロンブラックGMHを加えて、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に70℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45  $\mu\text{m}$ のフィルタを用いて加圧濾過して、インク19を調製した。このインク19では、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

30 【0080】(実施例20)

<疎水性着色剤>

オレオソルファストブラックRL (商品名、田岡化学工業株式会社製、C. I. ソルベントブラック27)・・・5.0g

<水溶性高分子>

ポリビニルメチルエーテル (重量平均分子量980,000、商品名:ルトナールM40グレード、BASFジャパン株式会社製)・・・0.01g

40 カルボキシメチルセルロースナトリウム (重量平均分子量910,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製)・・・0.01g

<水溶性有機溶剤>

2-メトキシエタノール・・・15.0g

<水>

純水・・・79.99g

まず、純水にカルボキシメチルセルロースナトリウムを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、2-メトキシエタノールにオレオソルファストブラックRLとポリビニルメチルエーテルを加えて、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液

25

中に着色剤溶液を、共に20℃にしなが、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。そして、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク20を調製した。このインク20では、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

#### 【0081】(実施例21)

##### <疎水性着色剤>

オラゾールブラックRLI (商品名、チバガイキー社製、C. I. ソルベントブラック29)・・・15.0g

##### <水溶性高分子>

ポリエチレンオキシド (重量平均分子量1,000,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製)・・・10.0g

カルボキシメチルでんぷんナトリウム (重量平均分子量943,000、商品名:F500 バビール No. 50、日澱化学株式会社製)・・・10.0g

##### <水溶性有機溶剤>

2-(メトキシメトキシ)エタノール・・・3.0g

トリエチレングリコール・・・7.0g

##### <水>

純水・・・55.0g

まず、純水にポリエチレンオキシドとカルボキシメチルでんぷんナトリウムを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、2-(メトキシメトキシ)エタノールとトリエチレングリコールの混合物にオラゾールブラックRLIを加えて、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に20℃にしなが、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。そして、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク21を調製した。このインク21では、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

#### 【0082】(実施例22)

##### <疎水性着色剤>

カヤセットレッドE-CG (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド250)・・・10.0g

##### <水溶性高分子>

ポリエチレングリコール (重量平均分子量10,000、関東化学株式会社製)・・・4.0g

アルブミン・卵製 (重量平均分子量32,000、関東化学株式会社製)・・・1.0g

##### <水溶性有機溶剤>

2-メトキシエチルアセテート・・・20.0g

(14)

特開平8-176480

26

##### <水>

純水・・・74.0g

まず、純水にポリエチレングリコールとアルブミンを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、2-メトキシエチルアセテートにカヤセットレッドE-CGを加えて、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に70℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。そして20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、インク22を調製した。このインク22では、2種類の水溶性高分子を使用したため、耐摩擦性評価において荷重を700gとしても画像の乱れが認められなかったという、より好適な特性を示した。

#### 【0083】(実施例23)

##### <疎水性着色剤>

オラセットイエロー8GF (商品名、チバガイキー社製、C. I. ディスパーズイエロー82)・・・10.0g

##### <水溶性高分子>

ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体 (重量平均分子量137,700、商品名:デンカボパール B-17、電気化学工業株式会社製)・・・1.0g

##### <水溶性有機溶剤>

エチレングリコールモノメチルエーテル・・・20.0g

##### <水>

純水・・・69.0g

30 まず、エチレングリコールモノメチルエーテルを50℃に加熱したものにオラセットイエロー8GFを加えて、50℃に加熱しながら1時間攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。次に、20℃の純水にビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体を攪拌しながら徐々に添加して攪拌分散した後、50℃に加熱して攪拌溶解し、水溶液を調製した。得られた着色剤溶液に水溶液を、共に50℃に加熱しながら混合し、50℃に保ったまま2時間攪拌混合した。攪拌後、20℃になるまで冷却し、ポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して、イエローの色彩を持つインク23を調製した。

#### 【0084】(実施例24)

##### <疎水性着色剤>

カヤセットレッドE-BG (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. ピグメントレッド249)・・・5.0g

##### <水溶性高分子>

リン酸でんぷん (重量平均分子量5,500、商品名:ブリバイン、日澱化学株式会社製)・・・3.0g

##### <水溶性有機溶剤>

1,5-ペンタンジオール・・・10.0g

##### <水>



27

純水・・・82.0g

まず、1,5-ペンタンジオールにカヤセットレッドE-BGを加えて、1時間攪拌溶解して着色剤溶液を調製した。次に、純水にリン酸でんぶんを攪拌しながら徐々に添加し、攪拌溶解して水溶液を調製した。そして、着色剤溶液に水溶液を徐々に滴下しながら2時間攪拌混合した。これをポアサイズ0.45 $\mu$ mのフィルタを用いて加圧濾過して、マゼンタの色彩を持つインク24を調製した。

【0085】(実施例25)

<疎水性着色剤>

オイルブルーBOS(商品名、オリエント化学工業株式会社製)・・・15.0g

<水溶性高分子>

ポリプロピレングリコール(重量平均分子量4,000、Aldrich Chemical Company, Inc. 製)・・・2.0g

カゼイン・乳製(重量平均分子量8,700、関東化学株式会社製)・・・3.0g

<水溶性有機溶剤>

ジアセトンアルコール・・・10.0g

<水>

純水・・・70.0g

まず、純水にポリプロピレングリコールとカゼインを加えて攪拌溶解し、水溶液を調製した。次に、ジアセトンアルコールにオイルブルーBOSを加えて、70℃に加熱しながら攪拌溶解し、着色剤溶液を調製した。得られた水溶液中に着色剤溶液を、共に70℃に加熱しながら、着色剤溶液全量を1時間かけて徐々に滴下した後、さらに1時間攪拌混合した。そして20℃になるまで冷却した後、ポアサイズ0.45 $\mu$ mのフィルタを用いて加圧濾過して、シアン色彩を持つインク25を調製した。

【0086】(実施例26) 実施例23、24、25で調製したインク23、24、25を、ヘッドを3つ搭載する改造を施したMJ-500に充填し、記録紙としてXEROX-Rを用いて画像形成を行ったところ、インクの吐出曲がり・吐出不能を示すノズルが認められなかった。また、2色、3色が重なり合う部分においてもフェザリング及びにじみがなく、耐水性及び耐摩擦性の良好なフルカラー画像が得られた。さらに、2色、3色が重なり合う部分を詳細に観察したところ、着色剤が紙上で凝集していた。

【0087】(比較例1) 非イオン性の親水基を有する水溶性高分子のポリビニルアルコール(重量平均分子量1,800)を用いた他は、実施例1と同様な組成と方法でインク26を調製した。そして前述した評価を行ったところ、水溶性高分子の重量平均分子量が2,000未満であったために、耐摩擦性評価において画像に乱れが生じた。

(15)

特開平8-176480

28

【0088】(比較例2) 非イオン性の親水基を有する水溶性高分子のポリビニルアルコール(重量平均分子量1,100,000)を用いた他は、実施例1と同様な組成と方法でインク27を調製した。そして前述した評価を行ったところ、水溶性高分子の重量平均分子量が1,000,000より大きかったためにインク吐出ができず、画像形成ができなかった。

【0089】(比較例3) 非イオン性の親水基を有する水溶性高分子のヒドロキシアルキルでんぶん(重量平均分子量87,000)の添加量を0.009g、純水の添加量を89.991gとした他は、実施例3と同様な組成と方法でインク28を調製した。そして前述した評価を行ったところ、水溶性高分子の添加量がインク全量に対して0.01wt%より少なかったために、耐摩擦性評価において画像に乱れが生じた。

【0090】(比較例4) 非イオン性の親水基を有する水溶性高分子のヒドロキシアルキルでんぶん(重量平均分子量87,000)の添加量を20.1g、純水の添加量を69.9gとした他は、実施例3と同様な組成と方法でインク29を調製した。そして前述した評価を行ったところ、水溶性高分子の添加量がインク全量に対して20wt%より多かったために、インク吐出不良のノズルが多数発生して画像に乱れが生じた。さらに、疎水性着色剤の水への可溶化が起こり、画像の耐水性がなかった。

【0091】(比較例5) イオン性の親水基を有する水溶性高分子のポリ(4-ビニルピリジン)臭化エチル塩(重量平均分子量30,000)の添加量を10.1g、純水の添加量を69.9gとした他は、実施例14と同様な組成と方法でインクを調製した。すると、疎水性着色剤の凝集物が発生してしまい、加えた疎水性着色剤の大部分が沈降してしまった。沈降した着色剤をポアサイズ0.45 $\mu$ mのフィルタを用いて加圧濾過して取り除いたところ、着色剤のほとんどが取り除かれてしまったため濃度が低く、インクとならなかった。

【0092】(比較例6) イオン性の親水基を有する水溶性高分子のアルブミン(重量平均分子量32,000)の添加量を10.1g、純水の添加量を55.9gとした他は、実施例22と同様な組成と方法でインクを調製した。すると、疎水性着色剤の凝集物が発生してしまい、加えた疎水性着色剤の大部分が沈降してしまった。沈降した着色剤をポアサイズ0.45 $\mu$ mのフィルタを用いて加圧濾過して取り除いたところ、着色剤のほとんどが取り除かれてしまったため濃度が低く、インクとならなかった。

【0093】(比較例7) 本比較例では、特開昭57-16076号公報明細書に記載されている材料と方法を用いて、インク30を調製した。

【0094】<水溶性染料>

C. 1. ダイレクトブラック154・・・5.0g

50

(16)

特開平 8-176480

29

## &lt;水溶性有機溶剤&gt;

ジエチレングリコール・・・25.0g

## &lt;水溶性高分子&gt;

スチレン-アクリル酸共重合体-部分ドデシルベンゼン  
スルホン酸ナトリウム置換体・・・5.0g

## &lt;水&gt;

イオン交換水・・・65.0g

まず、イオン交換水中にC. I. ダイレクトブラック 154 を添加して攪拌溶解した後、そこへジエチレングリコールと水溶性高分子を加え、攪拌混合した。その後ポ  
アサイズ 0.45  $\mu$ m のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 30 を調製した。そして前述した評価を行っ  
たところ、水溶性染料を用いているために画像の耐水性  
がなかった。

【0095】（比較例 8）水溶性有機溶剤として、水より蒸気圧が大きいエタノールを 13.0g 用い、ジメチルホルムアミドを用いなかった他は、実施例 2 と同様な組成と方法でインク 31 を調製した。そして前述した評価を行っ  
たところ、水溶性有機溶剤の蒸気圧が水よりも高いために、目詰まり特性評価においてノズル目詰まりが多数発生し、かつ復帰しなかった。

【0096】（比較例 9）本比較例では、特開昭 56-157468 号公報明細書に記載されている材料と方法を用いて、インク 32 を調製した。

## 【0097】&lt;顔料&gt;

ピラソロンレッド B・・・10.0g

## &lt;水溶性有機溶剤&gt;

エチレングリコール・・・45.0g

30

## &lt;水溶性高分子&gt;

エチルアクリレート-アクリル酸共重合体（重量平均分子  
量 5,000）・・・5.0g

## &lt;水&gt;

純水・・・40.0g

まず、純水中にエチルアクリレート-アクリル酸共重合体、エチレングリコール及びピラソロンレッド B を添加して、ボールミルで 48 時間分散した後、ポアサイズ 0.45  $\mu$ m のフィルタを用いて加圧濾過して、インク 32 を調製した。そして前述した評価を行っ  
たところ、着色剤として水溶性有機溶剤に不溶の顔料を用いているために、目詰まり特性評価においてノズル目詰まりが多数発生し、かつ復帰しなかった。さらに、水溶性有機溶剤に不溶な顔料を用いているため、水溶性樹脂を添加しているにも関わらずインクと記録紙との接着性が低く、画像の耐摩擦性がなかった。

【0098】（比較例 10）純水の添加量を 80.0g とし、水溶性高分子であるポリビニルアルコールを添加しなかった他は、実施例 1 と同様な組成と方法でインク 33 を調製した。そして前述した評価を行っ  
たところ、画像品質・耐水性・目詰まり特性は良好であったが、画像の耐摩擦性評価で 300g 荷重時に画像がわずかに乱れた。

【0099】以上述べた実施例で調製したインク 1～3 についての評価結果を、表 1 に示す。

【0100】

【表 1】

(17)

特開平8-176480

| 31  |     | 32   |     |      |      |      |        |
|-----|-----|------|-----|------|------|------|--------|
|     |     | 画像品質 | 耐水性 | 耐摩擦性 |      |      | 目詰まり特性 |
|     |     |      |     | 500g | 300g | 100g |        |
| 実施例 | インク | 1    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 2    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 3    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 4    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 5    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 6    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 7    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 8    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 9    | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 10   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 11   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 12   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 13   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 14   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 15   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 16   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 17   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 18   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 19   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 20   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 21   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 22   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 23   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 24   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
|     |     | 25   | ○   | ○    | —    | —    | ○      |
| 比較例 | インク | 26   | ○   | ×    | ×    | ×    | ○      |
|     |     | 27   | —   | —    | —    | —    | —      |
|     |     | 28   | ○   | ×    | ×    | ×    | ○      |
|     |     | 29   | ×   | ×    | ×    | ×    | ×      |
|     |     | 30   | ×   | ○    | ○    | ○    | ×      |
|     |     | 31   | ○   | ×    | ×    | △    | ×      |
|     |     | 32   | ○   | ×    | ×    | ×    | ×      |
|     |     | 33   | ○   | ×    | △    | ○    | ○      |

\* 評価項目中、—は評価しなかったもの。

【0101】インク1〜25については、水溶性高分子の重量平均分子量が好適である2,000〜1,000,000の範囲にあり、添加量が非イオン性の親水基を有するものはインク全量に対して0.01〜20wt%、またイオン性の親水基を有するものはインク全量に対して0.01〜10wt%の範囲という好ましい範囲であった。そのため、前述した評価を行ったところ、画像にフェザリングやにじみが発生せず、耐摩擦性も良好であった。また、難水溶性あるいは水非溶性の疎水性着色剤を使用しているため、画像の耐水性は良好であった。さらにより好ましい特性を示す、水よりも蒸気圧の小さい水溶性有機溶剤を少なくとも1種類用いたため、目詰まり特性についてもなら問題がなかった。

【0102】（比較例11）実施例1と同様な組成を用いて、以下に述べる方法でインクを調製した。

【0103】まず、20℃の純水にポリビニルアルコールを加えて攪拌分散した後、70℃に加熱しながら攪拌溶解した。これを50℃にした後、ここへ50℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンを加え攪拌混合して、水溶液を調製した。得られた水溶液を50℃に加熱しながら、スピリットブラックABを1時間かけて徐々に添加した後、さらに2時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却したところ、加えた染料の大部分が沈降してしまった。沈降した染料をポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して取り除いたところ、染料のほとんどが取り除かれてしまったため濃度が低く、インクとならなかった。

【0104】（比較例12）実施例1と同様な組成を用いて、以下に述べる方法でインクを調製した。

【0105】まず、20℃の純水にポリビニルアルコールを加えて攪拌分散した後、70℃に加熱して攪拌溶解して水溶液を調製した。ここへさらにスピリットブラックABを加えて1時間攪拌混合した後、さらに50℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンを1時間かけて徐々に添加して、その後2時間攪拌混合した。これを20℃になるまで冷却したところ、加えた染料の大部分が沈降してしまった。沈降した染料をポアサイズ0.45μmのフィルタを用いて加圧濾過して取り除いたところ、染料のほとんどが取り除かれてしまったため濃度が低く、インクとならなかった。

【0106】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の画像形成用インクでは、少なくとも水、難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤、疎水性着色剤を溶解する水溶性有機溶剤及び水溶性高分子を含んでいる。このインクでは、インクが非常に浸透しやすい再生紙や浸透しにくい上質紙などに関わらず、記録紙上で疎水性着色剤と水溶性高分子が凝集・インク他成分と分離して画像形成することができ。そのために、画像にフェザリング及びにじみが発生せず耐摩擦性が良好である効果、また難水溶性あるいは非水溶性の疎水性着色剤を用いているため画像の耐水性が良好である効果を同時に持つことが可能となった。また、好適には水よりも蒸気圧が小さく水溶性高分子を溶解する水溶性有機溶剤を少なくとも1種類用いる

(18)

特開平 8-176480

33

ことにより、長期保存におけるヘッド目詰まりが生じないという効果を持つことが可能となった。

【0107】本発明の画像形成用インクは、少なくとも前記疎水性着色剤を水溶性有機溶剤に溶解させた着色剤

34

溶液を調製する工程、着色剤溶液と水あるいは少なくとも水を含む溶液とを混合する工程を含み、かつこれらの工程中で少なくとも水溶性高分子を添加する工程を含んだ製造方法で調製することが可能となった。